

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-195132

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 J 9/00識別記号  
CES庁内整理番号  
8517-4F

④ 公開 昭和61年(1986)8月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜の製造方法

⑮ 特 願 昭60-34576

⑯ 出 願 昭60(1985)2月25日

⑰ 発 明 者	河 野	公 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑰ 発 明 者	森	省 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑰ 発 明 者	宮 坂	健 司	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑰ 発 明 者	田 渕	丈 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑰ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社		東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑰ 代 理 人	弁理士 内 田 明		外1名

## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜  
の製造方法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の $\alpha$ -オレフィン重合体の溶液からゲル状物を成形し、該ゲル状成形物をそれに含まれる溶媒の少くとも10重量%を除去して該ゲル状成形物に含まれる該 $\alpha$ -オレフィン重合体が10~90重量%になるようにした後、該 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点+10℃以下の温度で延伸し、得られた延伸成形物に含まれる残存溶媒を除去することを特徴とする超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜の製造方法。
- (2)  $\alpha$ -オレフィン重合体がポリプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

## 産業上の利用分野

本発明は、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体

微多孔膜の製造方法に関する。

## 従 来 の 技 術

多孔質膜は、例えば電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿性防水衣料など各種の用途に用いられているが、最近、機器の小型軽量化および性能向上をはかるために、より薄く強度の向上が要求されている。

$\alpha$ -オレフィン重合体の代表例であるポリプロピレンの多孔膜の製造方法としては、例えばポリプロピレンに無機化合物を配合し、温度勾配のある領域で高剪断力をかけてキャストし、このキャストフィルムを延伸する方法(特開昭58-74327号公報)がある。しかし、この方法で得られる多孔膜は、分子量が50万未満のポリプロピレンが用いられているため延伸による薄膜化および高強度化には限界があつた。また、膜の高強度および高弾性率が期待される超高分子量ポリプロピレンは、通常の分子量を有するポリプロピレンに比べて分子鎖のからみ

が著しく、従来の押出成形による延伸薄膜化は困難であつた。

一方、超高分子量ポリプロピレンの成形物の製造方法としては、例えば実質的にポリエチレンまたはポリプロピレンである超高分子量熱可塑性結晶性重合物を非揮発性溶剤に溶解し、この溶液からゲルを成形し、この非揮発性溶剤を含むゲルまたはゲル中に含まれる溶剤を揮発性溶剤で抽出除去した乾燥ゲルを加熱延伸する実質的に繊維である熱可塑性形状物品の製造方法（特開昭58-5228号公報）が提案されている。しかし、この方法では、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体から微細で分布の狭い多数の貫通孔を有し、均一で高倍率延伸の微多孔膜は得られない。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体のゲルを高倍率で延伸することによる、微細でかつ分布の狭い多数の貫通孔を有する薄くて高強度の超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔

膜を得ることを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜を得る方法について種々検討を行つた結果、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体の溶液から成形したゲル状物を脱溶媒処理してゲル状成形物中に含まれる $\alpha$ -オレフィン重合体量の特定範囲において延伸して残存溶媒を除去することにより、本発明の目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の $\alpha$ -オレフィン重合体の溶液からゲル状物を成形し、該ゲル状成形物をそれに含まれる溶媒の少くとも10重量%を除去して該ゲル状成形物に含まれる該 $\alpha$ -オレフィン重合体が10~90重量%になるようにした後、該 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点+10℃以下の温度で延伸し、得られた延伸成形物中の残存溶媒を除去することを特徴とする超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜の製造方法である。

本発明において用いる超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ の範囲のものである。重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満では、極薄で高強度の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定されないが、 $1.5 \times 10^6$ を越えるものは延伸加工による薄膜化が難しい。このような超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体またはこれら $\alpha$ -オレフィンと10モル%以下のエチレンもしくは他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体があげられる。これらのうちではプロピレンを主体とする超高分子量ポリプロピレンが好ましい。なお、上記の超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

本発明において原料となる超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体の溶液は、上記の重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上の $\alpha$ -オレフィン重合体を溶媒中で加熱溶解して調製する。この溶媒としては、該 $\alpha$ -オレフィン重合体を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有状態が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、該 $\alpha$ -オレフィン重合体が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用される重合体および溶媒により異なるが、例えばポリプロピレンの場合には160~250℃の範囲である。また、 $\alpha$ -オレフィン重合体溶液の濃度は分子量によつて異なるが1~10重量%が好ましい。あまり濃度が高いと均一な溶液の調製が難しい。なお、加熱溶解にあつ

ては $\alpha$ -オレフィン重合体の酸化劣化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

次に、この $\alpha$ -オレフィン重合体加熱溶液を適宜選択されたダイスからシート状またはチューブ状に押出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましくは15～25℃の温度に少くとも50℃/分の速度で冷却してゲル状化する。ゲル状成形物の厚さは通常0.1～5mm程度に形成される。このゲル状成形物は、 $\alpha$ -オレフィン重合体溶解時の溶媒で膨潤されたもので脱溶媒処理が必要である。

脱溶媒処理は、ゲル状成形物を易揮発性溶剤に浸漬し抽出して乾燥する方法、圧縮する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられるが、ゲル状成形物の構造を著しく変化させることなく溶媒を除去できる易揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化

炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤は $\alpha$ -オレフィン重合体の溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いられる。

また、ゲル状成形物中の溶媒の除去量は、含まれる溶媒に対して少くとも10重量%で、該ゲル状成形物中に含まれる超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体が10～90重量%、好ましくは20～60重量%になるように脱溶媒処理することが必要である。ゲル状成形物からの溶媒の除去量が含まれる溶媒に対して10重量%未満で、ゲル状成形物中に含まれる該 $\alpha$ -オレフィン重合体が10重量%未満では、ゲル状成形物の網状組織が溶媒で高度に膨潤しているために加熱延伸においてゲルの溶解を起し易い。また、部分的に不均一延伸を起し易く厚さの均一な延伸成形物が得難く、延伸成形物中に形成される

細孔の孔径分布が大きくなり好ましくない。さらに、延伸にともなう溶媒のしみ出しなど取扱いの上からも好ましくない。一方、ゲル成形物中に含まれる該 $\alpha$ -オレフィン重合体が90重量%を超える過度の脱溶媒処理は、ゲル状成形物の網状組織の緻密化が進み過ぎて、高倍率の延伸が困難となり薄くて高強度の延伸成形物が得難く、延伸成形物中に形成される微細孔の孔径および空孔率がともに低下して好ましくない。

なお、ゲル状成形物中に含む溶媒の除去量は、ゲル状成形物に対する易揮発性溶剤の接触量、時間あるいはゲル状成形物の圧縮圧力などによつて調節することができる。

また、ゲル状成形物の易揮発性溶剤による脱溶媒処理では、ゲル状成形物中に置換された易揮発性溶剤の蒸発に伴ないゲル状成形物が3軸方向への収縮やたわみを生ずるために、これを防止し、均一で高倍率の延伸を可能とする平滑で二軸（縦、横）方向に収縮の小さい原反を得るため、ゲル状成形物を厚さ方向に選択的に収

縮することが好ましい。その収縮率は、厚さ方向に50%以上、好ましくは70%以上で、また2軸方向には20%以下であることが好ましい。ゲル状成形物の厚さ方向への選択的な収縮は、例えばゲル化成形物を平滑な支持体へ密着、2軸方向からの把持あるいは多孔質板で挟むなどの状態で易揮発性溶剤を蒸発させる方法があげられる。

延伸は、脱溶媒処理されたゲル状成形物の原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによつて所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時または逐次のどちらであつてもよい。

延伸温度は、超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から融点未満の範囲である。例えば、ポリプロピレンの場合は90～180℃で、より好ましくは130～170℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の過度

の溶融により延伸による配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによつて異なるが、1軸方向で少くとも2倍以上、好ましくは5~20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは25~400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で空孔率の大きい薄膜が得られないために好ましくない。一方、面倍率が400倍を越えると延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じるために好ましくない。

延伸後の微多孔膜は、前記の易揮発性溶剤に浸漬して残留する溶媒を抽出除去した後溶剤を蒸発して乾燥する。溶媒の抽出は、微多孔膜中の溶媒を1重量%未満に迄除去することが必要である。

本発明の超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、通常は0.05ないし50 $\mu\text{m}$ 、好ましく

は0.1~10 $\mu\text{m}$ の範囲である。

また、本発明の方法によれば、微細貫通孔の平均孔径が0.01~1 $\mu\text{m}$ 、空孔率が30~90%でかつ破断強度が100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上である超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜を得ることができる。

#### 発明の効果

本発明の方法によれば超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体から高倍率延伸により多孔性の超薄膜化が可能である。また、得られる超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜は、従来の通常分子量の $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜では得られない極薄で高強度を有し、さらに微細な平均孔径をもち、かつ狭い孔径分布をもつものである。

本発明の方法による超高分子量 $\alpha$ -オレフィン重合体微多孔膜は、上記のような優れた特性により電池セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔多膜などに好適で、その小型軽量化や性能向上を

はかることができる。

#### 実施例

以下に、本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) フィルムの厚さ：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (2) 破断強度：ASTM D882準拠。
- (3) 破断伸度：ASTM D882準拠。
- (4) 平均孔径、孔径分布：

微多孔膜表面に金を真空蒸着して走査型電子顕微鏡により観測される視野について、イメージアナライザーで統計処理し、面積平均孔径 $\phi_0$ 、数平均孔径 $\phi_N$ 、孔径分布( $\phi_0/\phi_N$ )を求めた。数平均孔径の値を平均孔径とする。

- (5) 空孔率：水銀ポロシメーターにより測定。

#### 実施例1

重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )  $4.7 \times 10^6$  のポリプロピレン4.0重量%を含む流動パラフィン(64 $\text{cst}/40^\circ\text{C}$ )混合液100重量部に2、

6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.125重量部とテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.25重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200 $^\circ\text{C}$ 迄加熱して90分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金型に充填し、15 $^\circ\text{C}$ 迄急冷して厚さ2 $\text{mm}$ のゲル状シートを成形した。このゲル状シートを塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、ポリプロピレン量が19.4重量%、厚さ方向への収縮率が79.4%の原反シートを得た。

得られた原反シートを、2軸延伸機にセットし、温度150 $^\circ\text{C}$ 、速度30 $\text{cm}/\text{分}$ 、倍率8 $\times$ 8の条件で同時2軸延伸を行つた。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリプロピレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に示

した。

#### 実施例 2 ~ 6

実施例 1 において成形したゲル状シートを表 - 1 に示す各条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表 - 1 に併記した。

#### 実施例 7

実施例 1 において成形したゲル状シートを表 - 1 に示す条件で逐時延伸した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表 - 1 に併記した。

#### 比較例 1

実施例 1 において成形したゲル状シート中の溶媒を除去しないままに 2 軸延伸機にセットし、表 - 1 に示す条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。その特性を表 - 1 に併記した。得られた微多孔膜は、表 - 1 にその特性を示すように平均孔径分布が広く延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出した過剰の溶媒で表面が覆わ

れ所々溜りや垂れを生じ、その洗浄に多量の溶剤を要した。

#### 実施例 8

実施例 1 において、ポリプロピレン 20 重量 % を含む流動パラフィン溶液を調製したことおよび表 - 1 に示す各条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表 - 1 に併記した。

#### 実施例 9

実施例 1 において用いた  $\bar{M}_w = 4.7 \times 10^5$  のポリプロピレンに代り、 $\bar{M}_w = 2.5 \times 10^5$  のポリプロピレンを用いて 60 重量 % の流動パラフィン溶液を調製したことおよび表 - 1 に示す各条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表 - 1 に併記した。

#### 比較例 2

実施例 9 において調製したポリプロピレン溶液から成形したゲル状シート中の流動パラフィンの 90 重量 % を除去したことおよび表 - 1 に

示す各条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。この特性を表 - 1 に併記した。得られた微多孔膜は、平均孔径分布が広く、また延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出した過剰の溶媒で表面が覆われ所々で溜りや垂れを生じた。

#### 比較例 3

実施例 8 において調製したポリプロピレン溶液から成形したゲル状シート中の流動パラフィンの 50 重量 % を除去したことおよび表 - 1 に示す条件で製膜した以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、平均孔径分布が広く、また延伸が不均一であつた。また、延伸直後の膜は、滲み出した過剰の溶媒で表面が覆われ所々で溜りや垂れを生じた。

#### 比較例 4

実施例 1 において成形したゲル状シートを多量の塩化メチレン中に 60 分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾

表 - 1

	製 膜 条 件			ポリプロピレン微多孔膜の特性						
	ゲル状シート中の ポリプロピレン (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (縦×横)	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	破断伸度 (%)	面積平均孔径 $\phi_B$ ( $\mu\text{m}$ )	数平均孔径 $\phi_N$ ( $\mu\text{m}$ )	孔径分布 $\phi_B/\phi_N$	空孔率 (%)
実施例 1	19.4	150	8×8	1.8	180	81	0.234	0.149	1.58	35.8
2	35.0	150	8×8	2.5	750	52	0.057	0.042	1.35	75.0
3	37.1	160	8×8	1.5	270	93	0.232	0.153	1.51	31.4
4	62.4	170	8×8	1.7	330	70	0.025	0.019	1.32	37.9
5	51.4	140	5×5	3.7	240	110	0.216	0.120	1.80	45.2
6	44.5	160	10×10	1.2	910	65	0.038	0.029	1.33	82.0
7	37.8	155	8×8	2.1	縦 660 横 460	縦 80 横 92	0.102	0.071	1.43	58.1
8	40.2	150	8×8	1.1	850	72	0.610	0.450	1.42	73.5
9	36.0	150	8×8	2.8	590	65	0.049	0.035	1.40	62.1
比較例 1	4.0	130	8×8	2.0	350	163	0.353	0.075	4.70	50.2
2	7.0	135	8×8	2.5	420	135	0.295	0.074	3.90	55.6
3	4.1	130	8×8	1.2	410	142	0.330	0.083	4.00	60.5